

INTRODUÇÃO À TERMODINÂMICA

Por que comemos para viver?

* Reação química $A \rightleftharpoons B$.

* 2 maneiras de analisar:

Δ energética
envolvida

=

TERMODINÂMICA

Velocidade que
ocorre

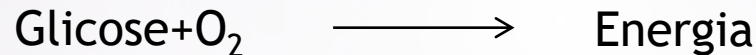
=

CINÉTICA

Termodinâmica

- * Só estuda estados Iniciais e Finais.
- * NÃO IMPORTA COMO ACONTECEU OU A VELOCIDADE
- * O enfoque é: descrição das condições na qual os processos acontecem ESPONTANEAMENTE.

* Ex.



Mas fora do organismo não acontece, porque não tem enzimas.

- * Espontâneo= se ocorrer há liberação de energia

* Sistema = parte do universo de interesse de estudo (ex. um frasco, um organismo).

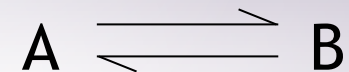
* Resto do universo = meio externo

* Tipos de sistema:

Aberto



Fechado



Elementos termodinâmicos

1ª Lei da termodinâmica

2ª Lei da termodinâmica

Conceito de Energia Livre

Natureza dos processos em equilíbrio

1ª Lei da termodinâmica

*Energia é conservada.

NADA SE CRIA, NEM SE DESTRÓI, TUDO SE TRANSFORMA!!!

* $\Delta U = q + w$ (Δ Energia = Calor + Trabalho)

$q < 0$ exotérmico, libera calor

$q > 0$ endotérmico, absorve calor

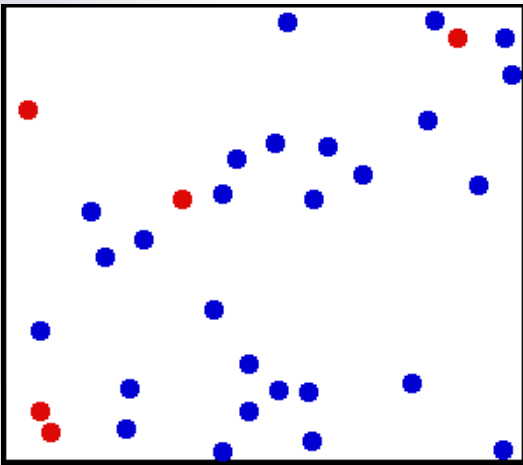
ΔH = entalpia = o calor que o processo gera ou absorve em pressão constante. $\Delta H = \Delta U + P\Delta V$ (p = pressão, V = Volume)

2^a Lei da termodinâmica

- * O UNIVERSO TENDE AO MÁXIMO DE DESORDEM.
- * A entropia (S) é uma medida da desordem de um sistema.
- * Processos espontâneos favorecem o aumento da desordem global do universo.
- * Ordem aumentada em um sistema necessita de desordem aumentada na vizinhança.

As reações espontâneas seguem no sentido da diminuição de energia ou do aumento da entropia

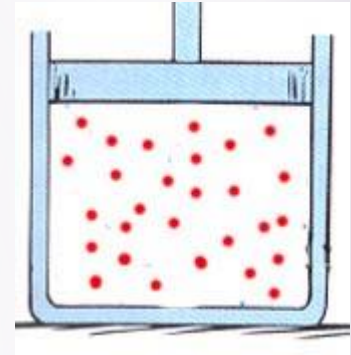
Quando um corpo recebe calor a sua **entropia** aumenta.



Aumenta a agitação molecular



Aumenta a “desordem”



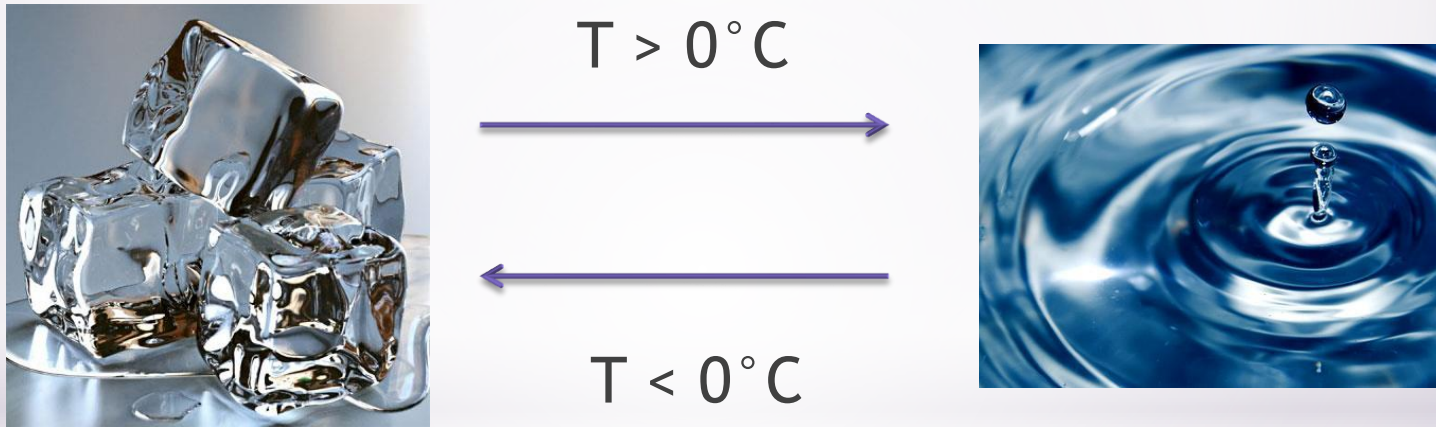
A entropia é a medida da desordem

2^a Lei da termodinâmica

- * Qualquer processo que ocorra sem intervenção externa é espontâneo.
- * Quando dois ovos caem no chão, eles se quebram espontaneamente.
- * A reação inversa não é espontânea.
- * Podemos concluir que um processo espontâneo tem um sentido.

2ª Lei da termodinâmica

- * O sentido de um processo espontâneo pode depender da temperatura:



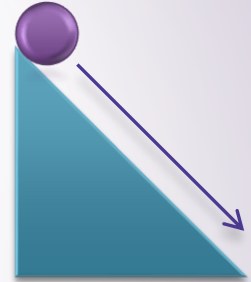
No gelo, as moléculas são muito bem ordenadas por causa das pontes de hidrogênio.
Portanto, o gelo tem uma entropia baixa.

* Para um sistema, $\Delta S = S_{\text{final}} - S_{\text{inicial}}$

* Se $\Delta S > 0$, a desordem aumenta, se $\Delta S < 0$ a ordem aumenta.

Conceito de Energia Livre

- * Um objeto no alto de um plano inclinado apresenta uma certa quantidade de energia potencial devido á sua altura.



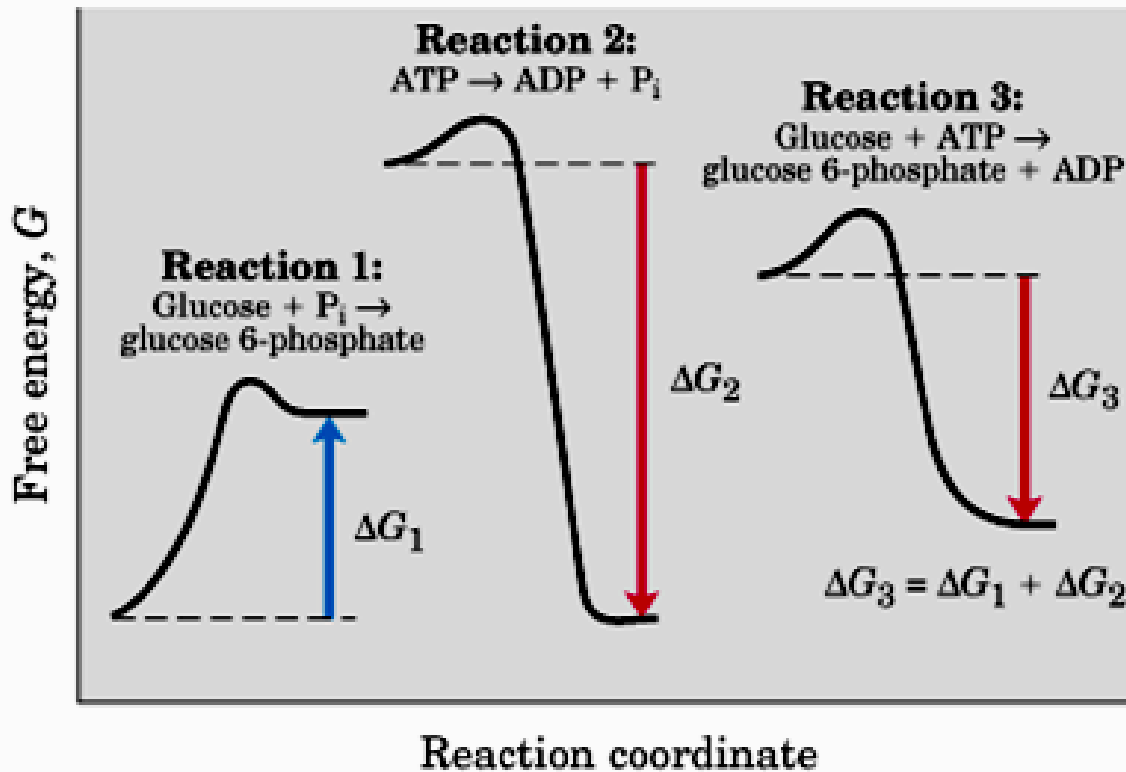
- * As moléculas apresentam uma certa quantidade de energia potencial química.
- * Parte desta energia pode ser utilizada para realizar trabalho.

Esta fração de energia, energia livre, é designada por G e a sua variação em uma reação é ΔG .

Endergonic

Exergonic

(b) Chemical example



$\Delta G < 0$: Liberação de energia livre (exergônica)

$\Delta G > 0$: Introdução de energia livre (endergônica)

$\Delta G = 0$: A reação está em equilíbrio

*Nos sistemas biológicos (temperatura e pressão constantes) as mudanças na energia livre (G), entalpia (H) e entropia (S) estão relacionadas entre si pela equação (T= temperatura em Kelvin):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Uma reação é espontânea quando ΔG é negativo.

Uma reação que apresenta ΔG positivo (endergônica) não ocorre de forma espontânea, a menos que esteja acoplada a uma reação exergônica.

Sinal de ΔG para algumas situações (I a V) de concentrações iniciais hipotéticas de A e B, na reação $A \rightarrow B$, com $K_{eq}=2$ ($[B]/[A]$)				
Situação	Concentrações iniciais		Reação ocorrida	Sinal do ΔG
	[A]	[B]		
I	8	4	$4A \rightarrow 4B$	Negativo
II	6	6	$2A \rightarrow 2B$	Negativo
III	4	8	-	Zero
IV	2	10	$2B \rightarrow 2A$	Positivo
V	0	12	$4B \rightarrow 4A$	Positivo

* Como ΔG pode ter diferentes valores, não serve para comparar reações.

* ΔG^0 = variação de energia livre padrão, obtida em condições padronizadas:

[Reagentes] e [Produtos] = 1M

Temperatura = 25°C

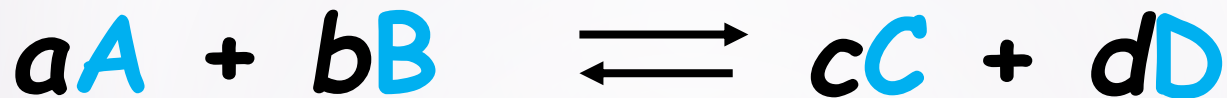
Pressão = 1 atm

pH = 0



Para bioquímica pH=7, então... ΔG^0 é $\Delta G^{0'}$

Natureza dos processos em equilíbrio



a, b, c e d = número de moléculas

$$K_{eq} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

$[A], [B], [C]$ e $[D]$ = concentração molar dos componentes da reação no ponto de equilíbrio

Quando o sistema de reação não está em equilíbrio a tendência de se mover em direção ao equilíbrio representa uma força, cuja magnitude pode ser expressa como a variação de energia livre para a reação = ΔG

*Alteração de energia livre:

$$\Delta G = \Delta G^{0'} + 2,3 RT \log \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Diagram illustrating the components of the equation:

- $\Delta G^{0'}$: Constante dos gases, 8,31J/Kxmol
- R : Constante dos gases, 8,31J/Kxmol
- T : Temperatura em Kelvin
- $\frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$: Keq

Para bioquímica pH=7, então... ΔG : alteração real e

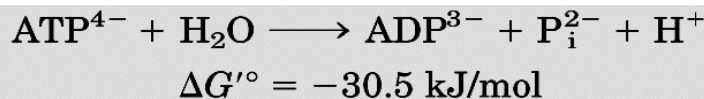
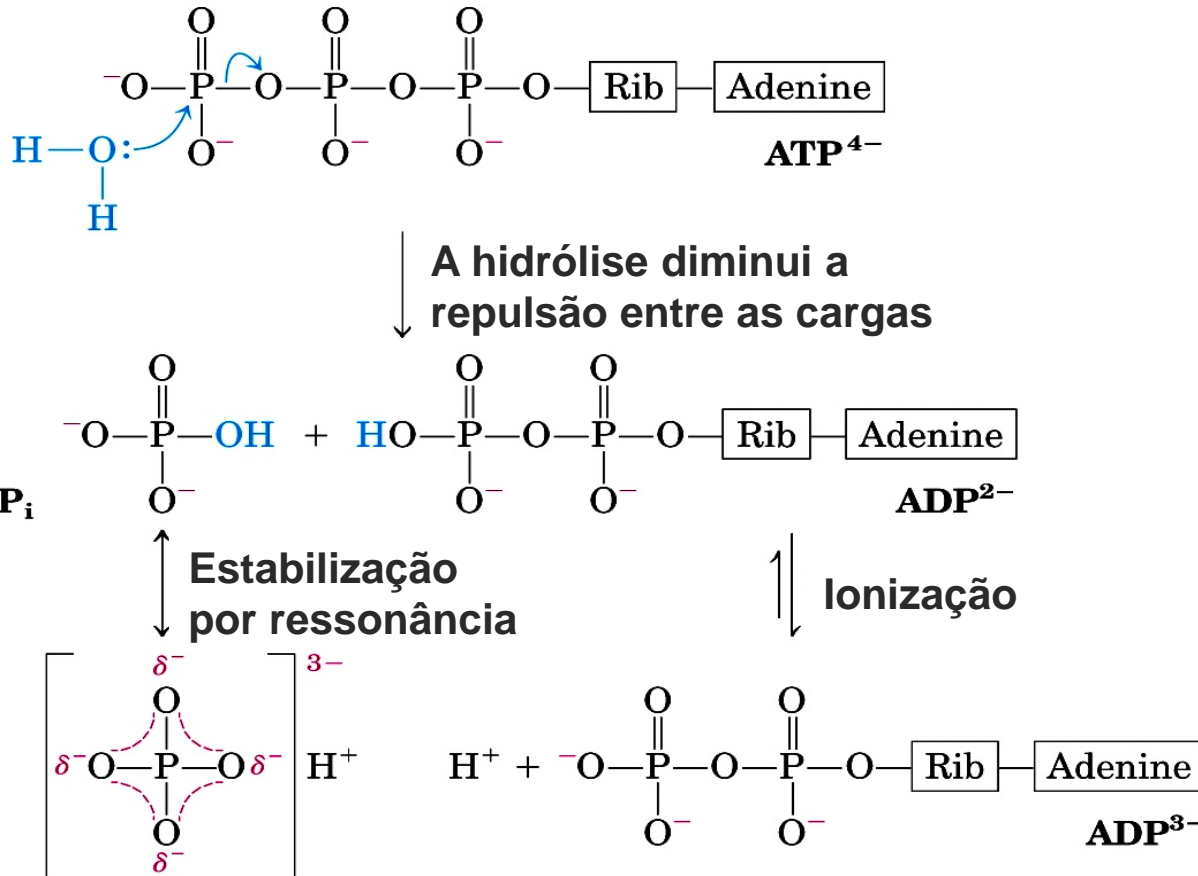
$\Delta G^{0'}$: *[Reagentes] e [Produtos] = 1M*

Temperatura= 25° C

Pressão= 1 atm

pH=7,0

A variação de energia livre na hidrólise do ATP é grande e negativa



Os produtos formados na hidrólise do ATP são mais estáveis porque fazem ressonância e apresentam menos repulsão eletrostática

Reações químicas catalisadas e não catalisadas por enzimas

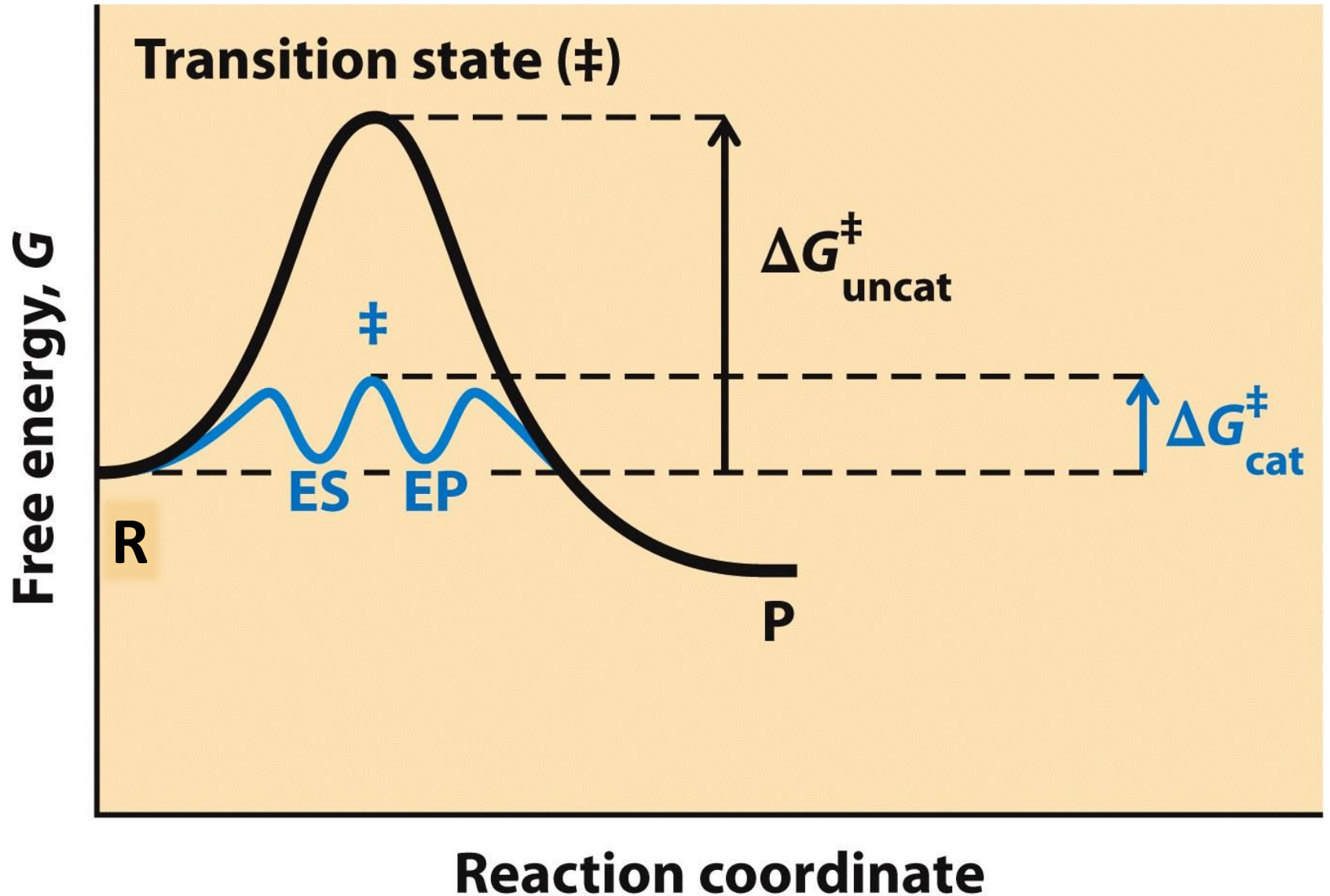


Figure 6-3

Lehninger Principles of Biochemistry, Fifth Edition

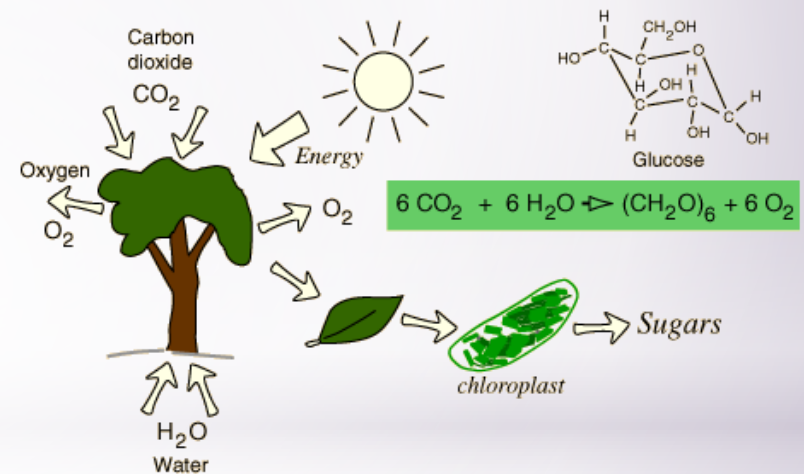
© 2008 W.H. Freeman and Company

Como os sistemas biológicos se desenvolvem e mantêm alto grau de ordem?
É uma violação da 2a Lei?

Ordem pode ser obtida as custas de energia



A fotossíntese converte energia solar em energia potencial nas moléculas de glicose com alto grau de organização.



Nos animais as mitocôndrias celulares usam moléculas de açúcar para formar moléculas altamente energéticas para ordenar e estruturar as moléculas.